Über die optischen Konstanten dünner Metallschichten im langwelligen Ultrarot

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

Von

Wilhelm Woltersdorff
aus Bernburg

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 1934
Tag der Promotion: 14. Dezember 1934

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig
1934

18

Referenten:

Prof. Dr. M. Czerny

Prof. Dr. A. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Physik", Band 91, Heft 3/4

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550815_0131

Inhaltszusammenfassung.

Im Anschluß an eine Arbeit von H. Murmann[1]), der die Durchlässigkeit dünner Metallschichten für den Wellenbereich von 25 bis 100 μ untersucht und dabei Übereinstimmung mit der aus der Maxwellschen Theorie abgeleiteten Beziehung $D = \left(1 + \frac{2\pi}{c}\sigma d\right)^{-2}$ gefunden hat, wurden in dieser Arbeit im gleichen Spektralgebiet Messungen des Reflexionsvermögens dünner Metallschichten vorgenommen, um zu klären, ob auch in bezug auf das Reflexionsvermögen der theoretisch erwartete Sachverhalt durch das Experiment bestätigt wird. Für R gilt in diesem Fall die Beziehung $R = \left(1 + \frac{c}{2\pi\sigma d}\right)^{-2}$. (Es ist d Schichtdicke, σ spezifische elektrische Leitfähigkeit, c Lichtgeschwindigkeit in Volt.) R und D sind also für die Metalle bei genügend dünner Schicht im langwelligen Ultrarot unabhängig von der Wellenlänge und quantitativ errechenbar aus dem Produkt aus elektrischer Leitfähigkeit und Schichtdicke. Dasselbe gilt auch für das Absorptionsvermögen $A = 1 - D - R$. Für A ergibt sich ein Maximum von 50% bei einer für jedes Metall charakteristischen Dicke. Aus den Formeln für R und D folgt $\sqrt{R} + \sqrt{D} = 1$. Das Experiment bestätigt die Forderungen der Theorie, soweit die Untersuchungen sich auf Metalle mit ausgesprochen guter Leitfähigkeit (Ag, Al, Au) beziehen und die verwendeten Schichtdicken oberhalb einer vom Material abhängigen Grenzdicke liegen.

Die auftretenden Abweichungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1. Anomalie der „dünnsten Schichten", 2. Anomalie der „schlechten Leiter". Es wird versucht, beide Arten der beobachteten Abweichungen aus der Existenz einer Dielektrizitätskonstanten ε der Metalle zu erklären. Dabei werden für ε einige Werte in der Größenordnung 500 bis 1000 angegeben.

Undurchsichtige Al- und Sn-Schichten erweisen sich im ganzen ultra roten Spektralbereich als gutes Spiegelmaterial.

1. Theoretische Abhängigkeit des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit von der Schichtdicke und den optischen Konstanten. Durch M. Czerny

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 741, 1929.

und R. B. Barnes[1]) war der Verlauf des Reflexionsvermögens einer absorbierenden Substanz mit der Schichtdicke d bei bekannten n und k aus der Maxwellschen Theorie abgeleitet worden. Es ergab sich dabei die Beziehung

$$R = \frac{(e^{\beta} - e^{-\beta})^2 + 4\sin^2\alpha}{(e^{\beta} - R_\infty e^{-\beta})^2 + 4 R_\infty \sin^2(\alpha + \psi)} \cdot R_\infty,$$

wobei

$$R_\infty = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}; \quad \alpha = \frac{2\pi n d}{\lambda}; \quad \beta = \frac{2\pi k d}{\lambda}; \quad \operatorname{tg}\psi = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1};$$

λ Wellenlänge in Luft. Diese Formel hat als Voraussetzung eine planparallele Schicht des betrachteten Materials, eine senkrecht einfallende ebene Welle und die Annahme, daß das umgebende Medium die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 1$ besitzt. Für Metalle lassen sich im langwelligen Ultrarot n und k, wie P. Drude aus der Maxwellschen Theorie abgeleitet hat, angeben durch:

$$n^2 = \tfrac{1}{2}(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} + \varepsilon); \quad k^2 = \tfrac{1}{2}(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} - \varepsilon).$$

Dabei ist σ die elektrostatisch gemessene Leitfähigkeit der Metalle, ε ihre Dielektrizitätskonstante und τ die Schwingungsdauer der eingestrahlten Welle. ε ist nach P. Drude und M. Planck im ultraroten Spektralgebiet infolge der großen Werte von σ gegenüber $\sigma\tau$ zu vernachlässigen, wenigstens bei Wellenlängen $\lambda > 4\,\mu$, wie E. Hagen und H. Rubens durch ihre Messungen bestätigt haben. Daraus ergibt sich die bekannte Beziehung $n = k = \sqrt{\sigma\tau}$. M. Czerny und R. B. Barnes haben dieses Resultat in ihre Formel eingeführt und für einige Metalle das Reflexionsvermögen bei 25 und 50 μ in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet. Ebenso haben sie mit diesen Werten die Durchlässigkeit auf Grund einer Formel berechnet, die von L. Kellner und M. Czerny[2]) schon früher unter denselben Voraussetzungen und mit demselben Gültigkeitsbereich wie die obige Reflexionsformel angegeben war. Wie aus den von ihnen angegebenen Ergebnissen[3]) zu entnehmen ist, tritt für alle Metalle die maximale Reflexion schon bei

[1]) M. Czerny und R. B. Barnes, Phys. Rev. **38**, 338, 1931. — [2]) L. Kellner, geb. Sperling, ZS. f. Phys. **56**, 215, 1929; M. Czerny, ebenda **65**, 600, 1930. — [3]) Die dort in Fig. 4 mit E bezeichnete Reflexionskurve ist infolge von Rechenfehlern falsch. Die dazu in Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerte müssen in folgender Weise korrigiert werden:

$n = k = 10.$

d	R	d	R	d	R
0,0398	11,1	0,1594	45,0	0,637	78,0
0,0797	25,2	0,318	63,9	0,797	81,2

Schichtdicken ein, die noch weit kleiner als die benutzten Wellenlängen sind. Da aber bei meinen Betrachtungen nur der Anstieg der Reflexionskurve von 0 bis zum maximalen Betrag interessiert, ist es erlaubt, in der von M. Czerny und R. B. Barnes angegebenen Formel die Größen e^{β} und $\sin\alpha$ in Reihen zu entwickeln. Ihr Argument $2\pi n\frac{d}{\lambda}$ ist bei den bestehenden Größenbeziehungen zwischen n, d und λ kleiner als 1, selbst in dem ungünstigen Fall, der etwa durch eine Silberschicht nahezu maximaler Reflexion (siehe Tabelle 1 bei Czerny und Barnes) dargestellt wird. Aus rechentechnischen Gründen empfiehlt es sich, nicht bei der oben gegebenen Endformel diese Operation anzufangen, sondern in einem früheren Stadium der Ableitung anzusetzen, und zwar bei der Beziehung, die M. Czerny und R. B. Barnes in ihrer Arbeit mit 3 bezeichnen. Die Rechnung sei zunächst ganz allgemein für jede Substanz bis zur zweiten Potenz der Reihenentwicklung angegeben. Die Ausgangsformel lautet:

$$R = \frac{(e^{2\beta}+e^{-2\beta}-2\cos 2\alpha)\,([1-n^2+k^2]^2+4n^2k^2)}{e^{2\beta}[(1+n)^2+k^2]^2+e^{-2\beta}[(1-n)^2+k^2]^2-2\cos 2\alpha[(1-n^2-k^2)^2-4k^2]-2\sin 2\alpha[4k(1-n^2-k^2)]}. \quad (a$$

Die Reihenentwicklung ergibt:

$$R = \frac{[(1-(n^2-k^2))^2+4n^2k^2]\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}{1+4nk\frac{\pi d}{\lambda}+\left(1+2(k^2-n^2)+(n^2+k^2)^2\right)\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}. \quad (b)$$

Im langwelligen Ultrarot ist für Metalle $n=k=\sqrt{\sigma\tau}$. Daher wird aus dem Ausdruck (b) unter Berücksichtigung, daß $n^4=\sigma^2\tau^2 \gg 1$ ist:

$$R = \frac{(1+4n^4)\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}{1+4n^2\frac{\pi d}{\lambda}+(1+4n^4)\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2} \quad (c)$$

$$= \frac{1}{\left(1+\frac{c}{2\pi d\sigma}\right)^2}. \quad (d)$$

Die Formel (d)[1]) gibt an, daß das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten unabhängig von der Wellenlänge ist und sich quantitativ aus dem

[1]) Führt man die Reihenentwicklung bis zur vierten Potenz durch, so erhält man die Formel

$$R = \frac{\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2(1+4n^4)}{1+4n^2\frac{\pi d}{\lambda}+(1+4n^4)\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2+\frac{16}{3}n^2\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^3+\frac{4}{3}8n^4\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^4}.$$

Produkt $d\sigma$ berechnen läßt. Sie hat also genau dieselben Bestimmungsstücke wie die von H. Murmann angegebene Durchlässigkeitsformel

$$D = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi d\sigma}{c}\right)^2}. \tag{e}$$

R und D lassen sich durch einen sehr einfachen Ausdruck zueinander in Beziehung setzen. Es ist

$$\sqrt{R} + \sqrt{D} = 1. \tag{e'}$$

Die Fig. 1 gibt den Verlauf von D und R wieder. Ihr Gültigkeitsbereich ist nach wachsenden $d\sigma$-Werten durch die Voraussetzung beschränkt, daß d so klein gegen λ ist, daß die Vernachlässigung der Glieder dritter oder vierter Ordnung im Nenner der Formeln (d) und (e) noch zu einer genügenden Näherung führt. Die ungünstigsten Fälle, die in dieser Hinsicht bei den Versuchen auftraten, gaben ein $\pi d/\lambda = 6 \cdot 10^{-2}$. Auch hierbei ist die Näherung noch hinreichend.

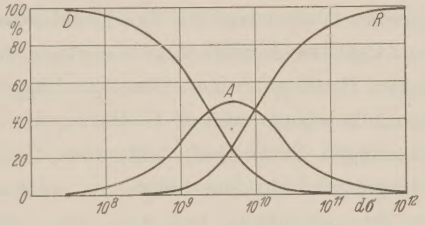

Fig. 1.
Theoretischer Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen R, Durchlässigkeit D, Absorptionsvermögen A und dem Produkt aus spezifischer elektrischer Leitfähigkeit σ und Schichtdicke d. Gültig für jedes Metall im langwelligen Ultrarot unabhängig von der Wellenlänge.

Wie die Fig. 1 zeigt, ergibt sich für das Absorptionsvermögen solcher dünnen Metallschichten $A = 1 - (D + R)$ der interessante Sachverhalt, daß sich bei einer für jedes Metall charakteristischen Dicke ein Maximum bemerkbar machen muß. Und zwar tritt dies unabhängig vom jeweils untersuchten Material gemäß der durch einfache Summation erhaltenen Beziehung

$$A = 2\sqrt{D\,R} = \frac{4\pi \frac{d\sigma}{c}}{\left(1 + \frac{2\pi d\sigma}{c}\right)^2}$$

für $D = R$ bei einem Wert

$$d\sigma = \frac{c}{2\pi} = 4{,}77 \cdot 10^9$$

ein. A erreicht immer den Betrag von 50% der einfallenden Strahlung. Diese Betrachtung gab Veranlassung, an ein und derselben Metallschicht außer der Reflexion auch die Durchlässigkeit zu messen.

2. Einfluß der Unterlage. Alle angegebenen Formeln für R und D sind auf Grund der Annahme einer frei in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 1$ befindlichen Metallschicht abgeleitet. Der Einfluß einer etwaigen Unterlage mit einer von 1 verschiedenen Dielektrizitätskonstanten ist nicht berücksichtigt worden. Führt man eine solche ein und nennt ihre optischen Konstanten n_2 und k_2, so läßt sich durch dieselben Rechenoperationen, die zu der oben angegebenen Formel für R führen, zeigen, daß für den Fall der Existenz einer undurchsichtigen Unterlage das Reflexionsvermögen sich schreiben läßt:

$$R = \frac{(n_2-1)^2+k_2^2+2\pi\frac{d}{\lambda}\cdot 2[2n^2(n_2-1)+k_2]+\left(2\pi\frac{d}{\lambda}\right)^2[n_2^2+(2n^2-k_2)^2]+\cdots}{(n_2+1)^2+k_2^2+2\pi\frac{d}{\lambda}\cdot 2[2n^2(n_2+1)+k_2]+\left(2\pi\frac{d}{\lambda}\right)^2[n_2^2+(2n^2+k_2)^2]+\cdots}.$$

H. Murmann[1]) und G. Bauer[2]) haben dieses Problem ebenfalls durchgerechnet, aber nur für eine durchsichtige Unterlage.

Um den Einfluß der Unterlage zu vermeiden, wurde nach anfänglicher Benutzung von Glas als Unterlage Zaponlack als Trägermaterial benutzt, ebenso wie es H. Murmann schon bei seinen Durchlässigkeitsmessungen getan hat. Die von H. Murmann und M. Czerny schon angegebene hohe Durchlässigkeit solcher Lackschichten von nahezu 100% im Zusammenhang mit dem von mir gemessenen geringen Reflexionsvermögen, welches zwischen 20 und 90 μ 0,5 bis 1% beträgt, deutet darauf hin, daß in diesem Spektralbereich die Anzahl der optischen Resonatoren der Zaponlackschicht genügend klein ist, um diese gegenüber der Metallschicht vernachlässigen zu können.

3. Herstellung der Metallschichten. Die Metallschichten wurden durch thermische Verdampfung im Hochvakuum hergestellt. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einer gläsernen Grundplatte mit Durchführung für Heizstrom und Saugleitung und einer Glasglocke. Der Inhalt der Glasglocke betrug 8 Liter. Der Durchmesser der Glasplatte war 24 cm. Zum Evakuieren wurde eine dreistufige Leybold-Pumpe aus Stahl mit einer rotierenden Ölpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums benutzt. Zur Verstärkung der Saugwirkung der Pumpe während des Verdampfungsaktes war noch ein Ansatzrohr mit großem Querschnitt angebracht, welches mit Adsorptionskohle gefüllt war und vor dem Verdampfen mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Das so erzielte Vakuum reichte aus. Die Vakuumkontrolle geschah durch ein Entladungsrohr, dessen Elektrodenabstand 6 cm betrug.

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **80**, 161, 1933. — [2]) G. Bauer, Ann. d. Phys. **19**, 434, 1934.

Dieses wurde von einem Funkeninduktor beschickt, dessen Schlagweite auf 1 cm eingestellt war. Das Aussetzen der Entladung erfolgte ohne Schwierigkeiten und auch während des Verdampfungsprozesses war keine Verschlechterung des Vakuums festzustellen. Der Druck in der Apparatur kann mit 10^{-4} mm Hg angesetzt werden. Nach der Verdampfung blieb das Entladungsrohr noch etwa 1 bis 2 Minuten ohne jede Leuchterscheinung, wobei die Kohle nicht mehr gekühlt war. Vor der Kühlung der Kohle wurde die Leitung zur Quecksilberpumpe durch einen Hahn geschlossen. Die Metalle wurden auf einem Molybdänstreifen verdampft, der elektrisch geheizt wurde. Die Glasglocke wurde mit Fett auf die Grundplatte aufgesetzt. Es war sorgfältig darauf geachtet, daß das Fett beim Dichten nicht an der Innenseite der Kittfläche überstand. An einem Gestell wurden im allgemeinen vier bis sechs Objektträger zum Bedampfen hereingebracht, deren Abstand vom Verdampfungsöfchen 10 bis 16 cm betrug. Sie wurden so aufgehängt, daß ihre Normale durch den Molybdänstreifen ging, um eine gleichmäßige Bedampfung zu erzielen. Die hergestellten Metallschichten zeigten, wenn sie in dieser Weise ausgerichtet waren, für das Auge keinen sichtbaren Dickenunterschied. Als Objektträger kamen zunächst plane Glasplatten aus gutem Spiegelglas zur Verwendung, deren Größe im Durchschnitt 4×5 cm^2 war. Später wurden, wie schon erwähnt, Zaponlackschichten als Auffangfläche benutzt.

Es wurden dünne Zinn-, Gold-, Silber-, Aluminium-, Antimon-, Wismut- und Tellurschichten hergestellt. Normale Zinnschichten entstanden nur bei der Bedampfung von Glasunterlagen. Bei der Sublimation von Zinndampf auf Zaponlackschichten zeigte sich dagegen kein metallglänzender Niederschlag, sondern nur ein weißlicher Belag. Da es nicht gelang, diesen Belag restlos zu vermeiden, mußte auf die Untersuchung von Zinnspiegeln mit Lackunterlage verzichtet werden. Bei Antimon wurden interessante Kristallisationserscheinungen beobachtet. Besonders eindrucksvoll traten sie bei den auf Zaponlack gedampften Antimonschichten auf. Sie sind zum Teil schon von H. Murmann[1]) und M. Czerny und R. B. Barnes[2]) beobachtet und beschrieben. Ich konnte ebenso wie die beiden letzteren drei Kristallisationsphasen feststellen, die sich nacheinander ebenso wie dort zeigten.

4. Aufbau der Reststrahlenmeßanordnung. Die Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen wurden mit Kalkspatreststrahlen 7 μ, Flußspat- 21 und 32,8 μ, Steinsalz- 52 μ, Sylvin- 61 μ und Thalliumchloridreststrahlen

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 741, 1929. — [2]) M. Czerny u. R. B. Barnes, Phys. Rev. **38**, 330, 1931.

91 μ durchgeführt (je drei Platten). Als Strahlungsquelle diente ein Auerstrumpf. Zur Unterbrechung der Strahlung fand eine Steinsalzklappe von 0,9 cm Dicke Verwendung, abgesehen von Messungen mit Kalkspatreststrahlen, wo eine Glasplatte zu diesem Zweck benutzt werden mußte. Das Meßinstrument war ein Mikroradiometer, das auf einer Juliusschen Aufhängung stand. Die Eintrittsöffnung für die Strahlung war durch eine Quarzplatte von 0,4 mm Dicke verschlossen, außer bei Reststrahlen von 7 und 21 μ, wo eine Sylvinplatte von 0,6 cm Dicke benutzt wurde. Die der Strahlung ausgesetzte Fläche der untersuchten Metallschicht mit Glasunterlage betrug $3 \times 3\,\mathrm{cm}^2$. Der übrige Teil der Schicht wurde durch eine vorderseitig geschwärzte Blende abgedeckt. Es war dafür gesorgt, daß bei wiederholter Untersuchung derselben Schicht die Strahlung immer wieder die gleiche Fläche des Spiegels traf. Die Ebene, in der sich der jeweils untersuchte Spiegel bei der Messung befand, war durch die Blende festgelegt.

Bei der Benutzung einer Zaponlackhaut als Trägersubstanz wurde eine Umänderung der Justiervorrichtung für die Metallschichten notwendig. Diesen Metallfolien, die ja natürlich nicht eben genug waren, mußte, um eine korrekte Reflexionsmessung möglich zu machen, durch eine Justier- und Spannvorrichtung die notwendige Planheit gegeben werden. Außerdem war ihr Reflexionsvermögen mit dem des Stahlspiegels, der als Normalspiegel verwendet wurde, zu vergleichen. Es mußte also eine Wechselvorrichtung gebaut werden, die es gestattete, die Metallmembran und den Stahlspiegel abwechselnd in genau gleicher Lage in den Strahlengang einzuführen. Die Wechselvorrichtung bestand aus einer Messingplatte von 4 mm Dicke, 50 mm Breite und 140 mm Länge, die um eine zu ihr normale Achse in der Mitte der Platte drehbar war. Die eine Hälfte der Platte wurde von dem Stahlspiegel eingenommen, auf der anderen Hälfte war als Justiervorrichtung für die Membran ein Messingrohr von 2 mm Wandstärke und 31 mm Durchmesser befestigt. Der obere Rand des Messingrohres war optisch plan geschliffen und möglichst genau in eine Ebene mit der Oberfläche des Stahlspiegels einjustiert. Dieser obere Rand diente als Auflagefläche für die Metallmembran. Die Membranen selbst waren mit Pizein auf etwas größeren Trägerringen aufgekittet. Zur Reflexionsmessung wurden diese Trägerringe so auf der Wechselvorrichtung befestigt, daß die Membran mit leichter Spannung auf dem oberen Rand des einjustierten Messingrohres auflag. Daß diese Spannung in der Metallfolie durch Rißbildung oder durch grundsätzliche Strukturveränderungen derselben keine Einflüsse auf die Meßresultate ausgeübt hat, ist nicht gesondert untersucht worden. Dies kann aber aus der Reihenfolge und dem in sich

widerspruchsfreien Ergebnis der Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen geschlossen werden, wobei es wesentlich ist, daß bei den Durchlässigkeitsmessungen es nicht notwendig war, die Metallfolien einzuspannen. Jede untersuchte Schicht wurde zunächst über das ganze Spektrum durchgemessen, z. B. in der Durchlässigkeit, bevor ihr Reflexionsvermögen geprüft wurde bzw. umgekehrt. Zur Reflexionsmessung wurde von der Metallfolie nur das innere Gebiet bis kurz vor den Spannring ausgenutzt. Zur Ausblendung dieses Teiles war im Strahlengang im Abstand von 2 mm von der Metallfolie eine Pappblende angebracht, deren lichte Öffnung 28 mm betrug. Damit war auch der Stahlspiegel, wenn er sich im Strahlengang befand, in gleicher Weise abgeblendet. Daß etwa Strahlung, die auf die Pappblende fiel, von dieser reflektiert wurde und in dem Ausschlag des Mikroradiometers enthalten war, konnte bei dem geringen Reflexionsvermögen der Pappe in diesem Gebiet nicht erwartet werden. Die Messungen über falsche Strahlung weiter unten werden das noch näher beleuchten. Es ergaben sich bei den verschiedenen Reststrahlfrequenzen folgende Ausschläge: 21 μ: 180 mm, 32,8 μ: 20 mm, 52 μ: 15 mm, 61 μ: 14 mm, 91 μ: 9 mm. Für den Anteil der falschen, kurzwelligen Strahlung ergaben sich folgende Verhältnisse: bei 20 μ ließ eine Glasplatte $< 0{,}1\,\%$ Strahlung hindurch, bei den übrigen Reststrahlfrequenzen blieb die von falscher Strahlung herrührende Durchlässigkeit einer NaCl-Platte von 1 mm Dicke unter 1 %. Dann wurde untersucht, wieviel Prozent der Strahlung zur Messung gelangen, wenn anstatt einer Metallfolie nur eine Zaponlackhaut in den Strahlengang gebracht wird. Es ergab sich, daß im ganzen Gebiet zwischen 20 und 90 μ die Ausschläge nur 0,5 bis 1 % des am Stahlspiegel beobachteten Ausschlages betrugen. Die benutzte Zaponlackhaut hatte eine Dicke von ungefähr 100 mμ, um eine Größenordnung anzugeben. Bei allen Messungen wurden Zaponlackhäute benutzt, die in dem Dickenbereich von 100 bis 500 mμ lagen. Mit dem Ergebnis der eben angegebenen Messungen ist auch die Frage des störenden Einflusses der Pappblende erledigt.

Die Durchlässigkeitsmessungen wurden in der Weise vorgenommen, daß die Metallfolien mittels eines Schiebers dicht vor das Fenster des Mikroradiometers gebracht wurden. Die Öffnung des Verschlußfensters war kreisförmig und hatte einen Durchmesser von 3 cm, so daß diese Öffnung etwa dem Durchmesser der Pappblende entsprach. Es kam daher ungefähr dieselbe Fläche der Folie in den Strahlengang wie bei der Reflexionsmessung.

Die Anordnung der Reststrahlplatten war so getroffen, daß es bei Wellenlängenwechsel nicht erst nötig war, den Strahlengang neu zu justieren. Dadurch war es möglich, mehrere Metallschichten über das ganze Spektral-

gebiet an einem Abend durchzumessen. Der Aufbau war in ähnlicher Weise ausgeführt, wie ihn I. Strong[1]) angegeben hat. Der Einfallswinkel der Strahlung an der untersuchten Metallschicht betrug etwa 22°. Dieser Winkel ist noch genügend klein, um keine wesentlichen Abweichungen gegenüber den Verhältnissen bei senkrechter Inzidenz zu geben.

Als Normalspiegel wurde ein V 2 A-Stahlspiegel benutzt. Er war von der Firma B. Halle Nachf., Berlin-Steglitz, hergestellt und erwies sich innerhalb der Meßfehler während der ganzen Dauer der Messungen von Ende Februar 1932 bis Anfang Dezember 1933 als konstant in bezug auf sein Reflexionsvermögen. Bei Beginn und am Ende der Messungen wurde er mit einem jeweils frisch versilberten Planspiegel verglichen. Der absolute Betrag des Reflexionsvermögens entsprach ganz dem, welches nach der Hagen-Rubensschen Beziehung aus der Leitfähigkeit, die gemessen war, errechnet werden konnte.

5. Untersuchung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Fig. 2 und 3 geben eine Auswahl der Resultate der optischen Messungen wieder. In ihnen sind die Ergebnisse der Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen an Metallschichten mit Zaponlackunterlage dargestellt[2]). R und D sind in den Diagrammen auf der Ordinate als Prozentsatz der auffallenden Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben, die auf der Abszisse im logarithmischen Maßstab aufgetragen wurde. Die Ungenauigkeit der angegebenen Reflexions- und Durchlässigkeitswerte beträgt etwa 1 %, bei 90 μ gelegentlich auch 2%. Die Messungen wurden im allgemeinen an jeder Metallschicht zweimal an aufeinanderfolgenden Tagen ausgeführt. Falls sich Umkristallisationen, wie bei Antimon, bemerkbar machten, wurde erst ernsthaft gemessen, wenn der Umkristallisationsprozeß sichtbar zum Stillstand gekommen war. Wie später noch erwähnt wird, ergab sich nur in zwei Fällen zwischen den Meßreihen an ein und derselben Metallschicht ein Unterschied.

Das Reflexionsvermögen der Metallschichten mit Glasunterlage zeigte deutlich den Einfluß des wellenlängenabhängigen Reflexionsvermögens des Glases, welches ebenfalls gemessen wurde. R zeigte zwischen 20 und 90 μ, wo es 21% betrug, ein Minimum in der Gegend von 35 μ mit $R = 14\%$.

[1]) I. Strong, Phys. Rev. **38**, 1818, 1931. — [2]) Es wurden hier nicht alle vorliegenden Messungen angegeben, um die Arbeit nicht zu sehr mit Figuren zu überlasten. Die getroffene Auswahl ist aber nicht nach „idealisierenden" Gesichtspunkten vorgenommen. Interessenten stehen die übrigen Meßkurven zur Einsicht zur Verfügung.

Dieser Gang für R fand sich auch bei den Metallspiegeln, soweit sie genügend durchsichtig waren.

Die Messungen an den Schichten mit Zaponlackunterlage erweisen, daß R sowohl wie D bei den untersuchten Metallen mit besonders guter Leitfähigkeit, wie Silber, Gold und Aluminium, oberhalb einer gewissen

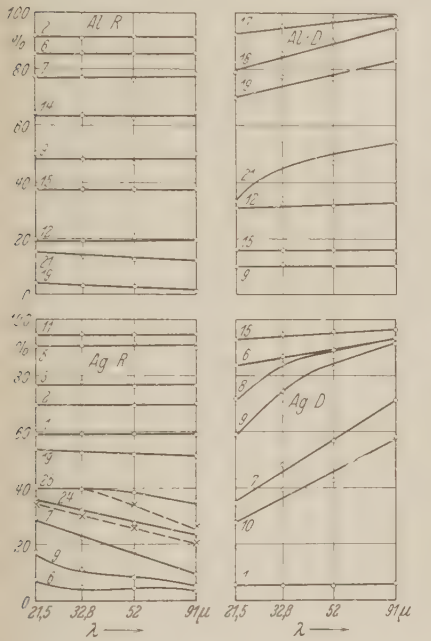

Fig. 2.
Experimentelle Reflexions- und Durchlässigkeitskurven von Metallschichten verschiedener Dicke bei guten Leitern.

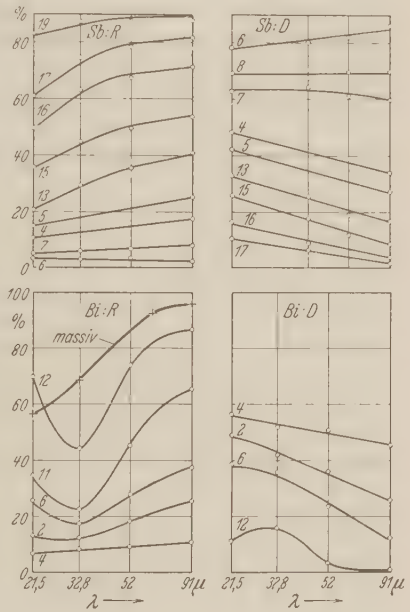

Fig. 3.
Experimentelle Reflexions- und Durchlässigkeitskurven von Metallschichten verschiedener Dicke bei schlechten Leitern [1]).

Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Herstellungsnummern der jeweiligen Metallschichten.

Schichtdicke unabhängig von der Wellenlänge gefunden wurden. Sie bestätigen also erfreulicherweise die Forderung der Theorie in dieser Hinsicht für einen beschränkten Dickenbereich sowohl für D als auch für R. Dieses Resultat scheint nach den Ergebnissen der Reflexionsmessungen, die an Schichten mit Glasunterlage ausgeführt sind, auch auf Zinn ausgedehnt werden zu können.

[1]) In Fig. 3 ist bei der Darstellung von Sb : D ein Fehler in der Bezeichnung der Abszisse unterlaufen. Die bei 43 bzw. 62 μ eingetragenen Meßpunkte gehören an die Stellen 32,8 bzw. 52 μ. Eine Verschiebung der gezeichneten Kurven ergibt sich daraus aber nicht.

Darüber hinaus finden sich zwei Arten von Abweichungen. Die eine trat bei den dünnsten Schichten aller Metalle außer Wismut auf. Es zeigt sich eine Wellenlängenabhängigkeit für R und D. R fiel mit wachsender Wellenlänge, D wurde im selben Sinne größer. Diese Art der Abweichung soll im folgenden *Anomalie der „dünnsten Schichten"* genannt werden. Wegen des störenden Einflusses des hohen Reflexionsvermögens der Glasunterlage konnte sie nur an Schichten gefunden werden, die auf Zaponlack aufgedampft waren. Die andere Abweichung dagegen, die bei Antimon-, Wismut- und Tellurschichten auftrat, fand sich unabhängig vom Unterlagematerial. Die hier festgestellte Wellenlängenabhängigkeit hatte bei Wismut und Antimon gegenüber der ersten Anomalie einen im wesentlichen entgegengesetzten Verlauf. R stieg und D wurde kleiner mit wachsender Wellenlänge. Bei Tellur trat eine noch weitergehende Anomalie ein. Dieser Effekt ist bei allen untersuchten Schichtdicken von Sb, Bi und Te beobachtet und soll als *Anomalie der „schlechten Leiter"* bezeichnet werden.

Der Unterschied der beiden Abweichungen gegeneinander ist besonders am Antimon deutlich, wo beide am selben Material auftraten (siehe besonders Fig. 3: Sb: D).

6. Bestimmung des Produktes $d\sigma$. Die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen wurden meistens nach einer Substitutionsmethode durchgeführt. Aus dem gefundenen Widerstandswert der Foliestreifen bestimmter Länge und Breite läßt sich $d\sigma = \frac{l \cdot 9 \cdot 10^{11}}{b \cdot W}$ in CGS-Einheiten angeben. Darin ist l die Länge, b die Breite des Metallstreifens und W der gemessene Widerstand in Ohm. 1 Ohm entspricht $^1/_9 \cdot 10^{-11}$ elektrostatischen Widerstandseinheiten im CGS-System. Die Einspannvorrichtung für die Foliestreifen bestand aus zwei Backenpaaren, wie sie schon von H. Murmann beschrieben sind[1]). Kontaktschwierigkeiten zwischen Folie und Backen traten nicht auf. Die erhaltenen Meßwerte waren durchaus reproduzierbar, wenn man die Backen nach der ersten Messung löste und sie dann zur zweiten Messung wieder anzog oder den Druck der Backen auf die Folie in gewissen Grenzen änderte. Von jeder Folie wurden verschiedene Streifen untersucht, die aus ihrer Mitte entnommen waren. Die dabei auftretenden Streuungen des Resultates betrugen 5 bis 10%. Sie sind entweder als reelle Dicken- oder Leitfähigkeitsschwankungen zu deuten, oder als Meßfehler infolge fehlerhafter Messung der Breite und Länge der Streifen. Bei den weiter unten näher behandelten „dünnsten Schichten" waren diese Fehler größer und betrugen 20 bis 100%. Widerstandsänderungen an ein und derselben Folie

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 760, 1929.

im Verlauf einiger Stunden oder selbst bis zu einem Tage (länger wurden diese Untersuchungen nicht ausgeführt) waren nicht festzustellen. Dies ist ein Gegensatz zu den Ergebnissen vieler anderer Autoren, die ja kräftige Änderungen des Widerstandes mit der Zeit feststellen konnten. Literatur hierzu siehe bei G. Braunsfurth[1]) und H. Murmann[2]). Ich glaube, dieser Widerspruch ist daraus zu erklären, daß meine Widerstandsmessungen ausnahmslos mindestens 1 bis 2 Tage nach Herstellung der Schichten angestellt wurden, nachdem die optischen Messungen durchgeführt und nachkontrolliert waren. Aber auch im Verlauf der optischen Messungen sind nur zwei Fälle aufgetreten, wo die optischen Eigenschaften, die ja von der elektrischen Leitfähigkeit abhängen, sich während der Messung geändert haben. Und zwar bei Silber (Schicht 24 und 25, siehe Fig. 2). Die dabei beobachtete Vergrößerung des Reflexionsvermögens mit der Zeit wurde den Beobachtungen von H. Murmann entsprechen, der mit der Zeit fallende Durchlässigkeit der Silberschichten festgestellt hat.

7. Abhängigkeit des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit vom Produkt $d\sigma$. Die Fig. 4 und die Tabellen 1 bis 3 geben eine Auswahl der Resultate der $d\sigma$-Bestimmung wieder. In den Kurven ist auf der Abszisse der elektrisch gemessene Wert von $d\sigma$ (im logarithmischen Maßstab) aufgetragen und auf der Ordinate sind die optisch gemessenen Werte von R bzw. D (in Prozenten) angegeben. Die ausgezogene Kurve gibt den theoretischen Zusammenhang zwischen D bzw. R und $d\sigma$, der durch die Formeln (d) und (e) bestimmt ist. Wie die Figuren zeigen, entspricht der experimentelle Befund dann der Forderung der Theorie, wenn die Metallschichten ein wellenlängenunabhängiges R und D besitzen. Reflexion und Durchlässigkeit lassen sich also in diesen Fällen quantitativ aus dem Produkt von Dicke und elektrischer Leitfähigkeit berechnen, ohne Annahme weiterer Konstanten.

Die in der Fig. 4 wiedergegebenen Meßresultate für Aluminium zeigen eine deutliche systematische Abweichung gegenüber der theoretischen Kurve und zwar sind die elektrisch bestimmten $d\sigma$-Werte sämtlich zu klein. Es wird vermutet, daß dies auf eine Oberflächenschicht zurückzuführen ist, die bei der Messung des Widerstandes in der Klemmvorrichtung an den Kontaktstellen merkliche Übergangswiderstände hervorgerufen hat, welche aus der Figur zu entnehmen wären. Die nicht wiedergegebene Figur für Goldschichten zeigt eine solche Abweichung ebensowenig wie die angegebenen Messungen an Silber, weder für D noch für R.

[1]) G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385, 1931. — [2]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 760, 1929.

Die Resultate der $d\sigma$-Bestimmung bei den Schichten mit anomalem optischem Verhalten zerfallen entsprechend den zwei verschiedenen Arten optischer Anomalien ebenfalls in zwei Gruppen. Während bei Wismut und besonders bei Antimon $d\sigma$ Werte annimmt, aus denen man noch immer eine gewisse qualitative Aussage über R und D machen kann, läßt sich aus den Werten, die bei den Schichten gefunden werden, welche die optische

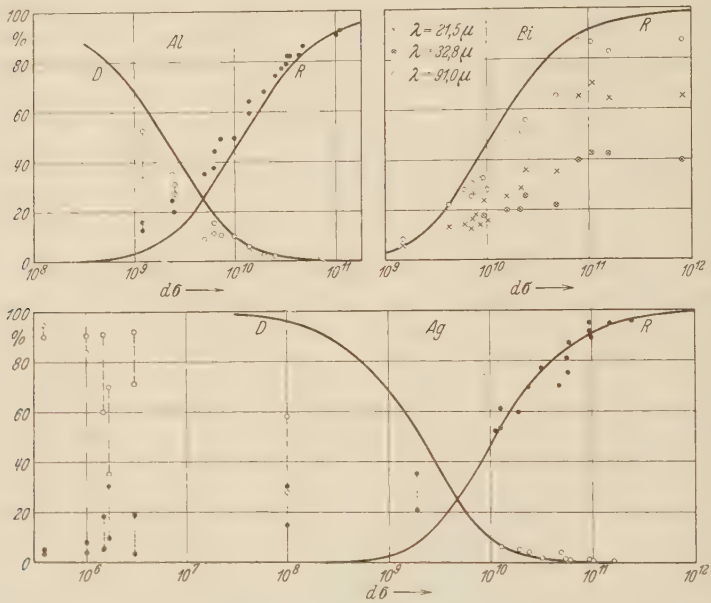

Fig. 4.

Experimentelles Ergebnis der Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen R, Durchlässigkeit D und Produkt aus spezifischer elektrischer Leitfähigkeit σ und Schichtdicke d.

Bei den Kurven für Ag und Al sind die Meßpunkte nur dann nach Wellenlängen getrennt gezeichnet, wenn sich eine über die Meßfehler hinausgehende Verschiedenheit ergab (bei den „dünnsten Schichten"). Sie sind in solchen Fällen durch Striche untereinander verbunden worden. Die dabei jeweils gezeichneten zwei Meßpunkte liegen bei 32,8 und 91 μ.

Anomalie der „dünnsten Schichten" zeigen, keine Aussage über D und R machen. Die dabei gemessenen Werte liegen in einer Größenordnung, aus der theoretisch ausnahmslos $R = 0\,\%$ und $D = 100\,\%$ oder nur sehr wenig davon abweichende Beträge folgen, was in keiner Weise dem Experiment entspricht.

Das theoretisch vorausgesagte Absorptionsmaximum wird gefunden. Der Verlauf der Absorptionskurve ergibt sich außer bei den Schichten mit anomalem Verhalten mit der Theorie im Einklang (als Beispiel siehe Fig. 5).

Tabelle 1 bis 3.

Zahlenmäßiger Vergleich der aus den optischen Messungen errechneten $d\sigma$-Werte mit den elektrisch direkt bestimmten $d\sigma$-Werten. d Schichtdicke, σ spezifische elektrische Leitfähigkeit.

Tabelle 1, Silber.

	$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$		$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$
Ag 15	$\leq 10^4$	$8 \cdot 10^8$*	$1{,}5 \cdot 10^8$*	Ag 2	$2{,}4 \cdot 10^{10}$	$2{,}3 \cdot 10^{10}$	$2{,}4 \cdot 10^{10}$
Ag 9	$1{,}2 \cdot 10^6$	$2{,}5 \cdot 10^8$*	$9 \cdot 10^8$*	Ag 3	$3{,}2 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$	$3{,}1 \cdot 10^{10}$
Ag 6	$1{,}2 \cdot 10^6$	$1{,}5 \cdot 10^9$*	$3 \cdot 10^8$*	Ag 17	$5{,}5 \cdot 10^{10}$	$4{,}5 \cdot 10^{10}$	$4{,}0 \cdot 10^{10}$
Ag 7	$1{,}7 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^9$*	$2 \cdot 10^9$*	Ag 12	$6{,}0 \cdot 10^{10}$	$7{,}0 \cdot 10^{10}$	$6{,}0 \cdot 10^{10}$
Ag 8	$3 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^9$*	$5{,}5 \cdot 10^8$*	Ag 5	$9{,}5 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$	—
Ag 10	$9{,}8 \cdot 10^7$	$4{,}5 \cdot 10^9$*	$3 \cdot 10^9$*	Ag 4	$9{,}6 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$
Ag 19	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	—	Ag 11	$2{,}4 \cdot 10^{11}$	$2{,}0 \cdot 10^{11}$	—
Ag 1	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$				

Tabelle 2. Aluminium.

	$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$		$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$
Al 17	$\leq 10^4$	$4 \cdot 10^8$*	$8 \cdot 10^7$*	Al 14	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	$2{,}1 \cdot 10^{10}$	$2{,}5 \cdot 10^{10}$
Al 19	$\sim 10^6$	$9{,}5 \cdot 10^8$*	$7 \cdot 10^8$*	Al 3	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$
Al 12	$2{,}1 \cdot 10^9$	$3{,}5 \cdot 10^9$	$3{,}7 \cdot 10^9$	Al 7	$2{,}9 \cdot 10^{10}$	$3{,}4 \cdot 10^{10}$	—
Al 15	$6{,}0 \cdot 10^9$	$7{,}4 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^9$	Al 4	$3{,}8 \cdot 10^{10}$	$4{,}9 \cdot 10^{10}$	—
Al 9	$7{,}1 \cdot 10^9$	$1{,}1 \cdot 10^{10}$	$1{,}0 \cdot 10^{10}$	Al 6	$4{,}4 \cdot 10^{10}$	$6{,}3 \cdot 10^{10}$	—
Al 1	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	Al 8	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	$9{,}5 \cdot 10^{10}$	—
Al 13	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	$1{,}9 \cdot 10^{10}$	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	Al 2	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	—

Tabelle 3. Gold.

	$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$		$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$
Au 8	$4 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^8$*	$3 \cdot 10^8$*	Au 10	$8{,}5 \cdot 10^9$	$8{,}0 \cdot 10^9$	$6{,}5 \cdot 10^9$
Au 5	$\sim 10^7$	$2 \cdot 10^9$*	$1 \cdot 10^9$*	Au 1	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	$1{,}2 \cdot 10^{10}$
Au 6	$3{,}3 \cdot 10^9$	$7{,}5 \cdot 10^9$	$6{,}5 \cdot 10^9$	Au 4	$2{,}1 \cdot 10^{10}$	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	$1{,}8 \cdot 10^{10}$
Au 9	$6{,}4 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$	Au 2	$2{,}7 \cdot 10^{10}$	$3{,}5 \cdot 10^{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$
Au 13	$6{,}8 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$	$5{,}4 \cdot 10^9$	Au 7	$7{,}8 \cdot 10^{10}$	$8{,}0 \cdot 10^{10}$	—

Bei den Metallen schlechter Leitfähigkeit sind die Abweichungen bei Sb verhältnismäßig gering. Bei Bi dagegen werden sie vornehmlich bei den kürzeren Wellen deutlich.

8. Bestimmung der Dicke und des spezifischen elektrischen Widerstandes. Um Aussagen darüber zu bekommen, in welcher Größenordnung die Dicken der untersuchten Metallschichten liegen und ob die Leitfähigkeit der Schichten, deren optisches Verhalten nicht der Theorie entspricht, etwa

* Mittelwerte infolge der hier auftretenden Wellenlängenabhängigkeit der optisch gemessenen $d\sigma$-Werte.

schon so klein geworden ist, wie sie von vielen Beobachtern[1]) bei dünnsten Metallschichten gefunden wurde, stellte ich Dickenmessungen an. Es wurde hierzu das Verdampfungsöfchen mit Metall vor und nach der Verdampfung gewogen. Wenn man die Annahme macht, daß das Metall bei der Verdampfung sich gleichmäßig in den oberen Halbraum verteilt, so konnte man aus der Entfernung des bedampften Objektes und der verdampften Metallmenge die Dicke der Schicht berechnen. Da außerdem aus den elektrischen Messungen das Produkt $d\,\sigma$ bekannt war, konnte man auch über die spezifische Leitfähigkeit der Metallschichten Angaben machen. Die Tabellen 4 bis 7 geben über die so erzielten Resultate einen Überblick. Es wurden Silber, Aluminium, Antimon und Wismut untersucht. In den Tabellen ist die Dicke d in mμ und der spezifisch elektrische Widerstand angegeben, der sich aus $\frac{\sigma}{9\cdot 10^{11}} = \frac{1}{\varrho}$ in technischen Einheiten errechnet. Außerdem zeigen die Tabellen noch die elektrisch gemessenen $d\,\sigma$-Werte. Aus diesem Zahlenmaterial ist zu ersehen, daß die errechneten Dicken bei Silber und Aluminium in der Größenordnung von 10 mμ, bei Antimon von 20 mμ und bei Wismut zwischen 20 und 200 mμ liegen. Es ergibt sich, so wie die Theorie es fordert, daß mit abnehmender spezifischer Leitfähigkeit der Metalle die zur Erzielung eines bestimmten Betrages des Reflexionsvermögens notwendige Schichtdicke wächst. Abgesehen von den dicksten Wismutschichten wird bei allen untersuchten anderen Schichten die errechnete Leitfähigkeit kleiner als die des kompakten Materials gefunden. Auch B. Pogany[2]) hat z. B. für eine 20 mμ dicke Silberschicht noch nicht die Leitfähigkeit gefunden, die der des kompakten Materials entspricht. Messungen, die H. Murmann[3]) an Silberschichten ausgeführt hat, bestätigen den Sachverhalt. Bei den dünnsten Metallschichten werden tatsächlich entsprechend allen früheren Arbeiten ganz besonders große Werte des spezi-

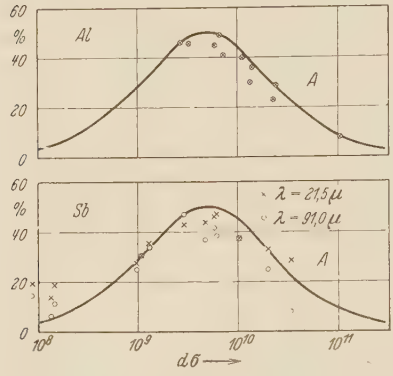

Fig. 5.
Experimentell gefundenes Absorptionsvermögen im Vergleich mit der theoretischen Kurve.

[1]) Literatur siehe G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385, 1931. — [2]) B. Pogany, ebenda **49**, 531, 1916. — [3]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **89**, 426, 1934.

Tabelle 4 bis 7.

Dicke und spezifischer elektrischer Widerstand der Metallschichten. Schichtdicken d in mμ-Einheiten, spezifische elektrische Leitfähigkeit σ in elektrostatischen cgs-Einheiten, spezifischer elektrischer Widerstand ϱ in Ohm · cm.

Tabelle 4.

	d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Ag 15	9	$\leqq 10^4$	$> 8 \cdot 10^5$	Ag 3	7	$3{,}2 \cdot 10^{10}$	0,2
Ag 9	6	$1{,}2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^3$	Ag 13	15	$4{,}8 \cdot 10^{10}$	0,3
Ag 6	12	$1{,}2 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^3$	Ag 12	11	$6{,}0 \cdot 10^{10}$	0,2
Ag 7	9	$1{,}7 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^3$	Ag 5	13	$9{,}5 \cdot 10^{10}$	0,1
Ag 8	8	$3 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^3$	Ag 4	9	$9{,}6 \cdot 10^{10}$	0,1
Ag 10	7	$9{,}8 \cdot 10^7$	70	Ag 11	9	$2{,}4 \cdot 10^{11}$	0,03
Ag 1	13,5	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	0,6	Kompaktes Silber			0,016
Ag 2	9	$2{,}4 \cdot 10^{10}$	0,3				

Tabelle 5.

	d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Al 17	5	$\leqq 10^4$	$> 5 \cdot 10^5$	Al 13	4	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 19	4	$\sim 10^6$	$5 \cdot 10^2$	Al 14	8	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	0,4
Al 12	4	$2{,}8 \cdot 10^9$	1	Al 3	5	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 20	7	$4{,}3 \cdot 10^9$	1,5	Al 7	6	$2{,}9 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 15	4	$6{,}0 \cdot 10^9$	0,6	Al 4	8	$3{,}8 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 10	7	$6{,}0 \cdot 10^9$	1	Al 6	7	$4{,}4 \cdot 10^{10}$	0,1
Al 9	5	$7{,}1 \cdot 10^9$	0,6	Al 8	9	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	0,08
Al 16	5	$9{,}7 \cdot 10^9$	0,5	Al 2	10	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	0,08
Al 1	10	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	0,7	Kompaktes Aluminium			0,027

Tabelle 6.

	d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Sb 6	17	$3 \cdot 10^8$	51	Sb 5	18	$4 \cdot 10^9$	4,0
Sb 8	10	$9{,}8 \cdot 10^8$	9,2	Sb 2	27	$4{,}4 \cdot 10^9$	5,5
Sb 7	17	$1{,}1 \cdot 10^9$	13,9	Sb 3	19	$7{,}7 \cdot 10^9$	2,2
Sb 1	22	$1{,}3 \cdot 10^9$	15,2	Kompaktes Antimon			0,40
Sb 4	14	$3 \cdot 10^9$	4,2				

Tabelle 7.

	d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		d	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Bi 3	24	$4{,}6 \cdot 10^9$	4,7	Bi 7	64	$6{,}3 \cdot 10^{10}$	0,9
Bi 5	13	$5{,}4 \cdot 10^9$	2,2	Bi 12	170	$8 \cdot 10^{10}$	1,9
Bi 1	15	$5{,}1 \cdot 10^9$	2,2	Bi 13	130	$8{,}5 \cdot 10^{10}$	1,4
Bi 2	24	$7{,}1 \cdot 10^9$	3,0	Bi 11	230	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	1,9
Bi 6	70	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	3,9	Bi 9	150	$1{,}5 \cdot 10^{11}$	0,9
Bi 8	36	$2{,}1 \cdot 10^{10}$	1,5	Kompaktes Wismut			1,17
Bi 10	160	$4{,}8 \cdot 10^{10}$	3,0				

fischen Widerstandes gefunden, die um mehrere Zehnerpotenzen über den anderen liegen. Die gegebenen Zahlenwerte sind natürlich nur als gröbste Näherung aus folgender Ursache heraus zu betrachten: Die Bedampfung ist nicht gleichmäßig in den Halbraum gegangen. Sie ist vielmehr, wie das Experiment zeigt, so erfolgt, daß in einen Elementarkegel vertikal zum Molybdänstreifen mehr Metalldampf geschickt wurde, als in einen, der etwa nahezu horizontal lag. Auch in den unteren Halbraum gelangten wenigstens unter flachen Winkeln noch Metalldampfmoleküle in merklicher Menge, wie aus der Bedampfung der Glasglocke deutlich zu ersehen war. Dieser Fehlerquelle ist hier nicht bis ins letzte nachgegangen worden, da es ersichtlich war, daß die gefundene Übersicht durch etwaige Korrektionen weder in der Größenordnung der gefundenen Metallschichtdicke, noch in dem daraus errechneten Verlauf der Leitfähigkeit mit der Dicke so erheblich geändert werden konnte, daß die für die Metalle feststehenden Normalwerte der Leitfähigkeit dadurch allgemein doch etwa erreicht werden konnten. Auf keinen Fall konnte durch eine solche Korrektur folgender Befund bestritten werden: Die Metallschichten, die die optische Anomalie der „dünnsten Schichten" zeigen, ergeben eine elektrische Leitfähigkeit ganz abnorm geringer Werte. Das gleichzeitige Auftreten der beiden Anomalien, der optischen und der elektrischen, wird durch keine Ausnahme der gesamten in dieser Hinsicht untersuchten Metallschichten irgendwie in Zweifel gezogen.

9. Diskussion der Anomalien. Zur Erklärung der optischen Anomalie der „dünnsten Schichten" scheint mir das gefundene Parallelgehen mit dem beobachteten anomal hohen spezifischen Widerstand wesentlich. Bei Beachtung dieses Sachverhaltes ist die bei der weiter oben gegebenen Ableitung der Formeln

$$R = (1 + c/2\pi d\sigma)^{-2} \text{ und } D = (1 + 2\pi d\sigma/c)^{-2}$$

gemachte Voraussetzung $n = k = \sqrt{\sigma\tau}$ nicht mehr erfüllt. Die ursprünglich aus der Maxwellschen Theorie abgeleitete Beziehung für n und k bei Metallen lautet:

$$n^2 = \tfrac{1}{2}(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} + \varepsilon); \quad k^2 = \tfrac{1}{2}(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} - \varepsilon).$$

Setzt man hier die Werte der bei den „dünnsten Schichten" gefundenen Leitfähigkeit ein, so zeigt es sich, daß jetzt die früher angegebene Vernachlässigung der Dielektrizitätskonstanten der Metalle (Drude und Planck) bei dieser Größenbeziehung zwischen ε und σ, selbst wenn man ε von der Größenordnung 1 annimmt, nicht mehr zulässig ist. Das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit können bei diesen Schichten nicht mehr

durch die oben angegebenen Formeln errechnet werden. Dagegen gilt in diesem Falle für R die weiter oben mit (b) bezeichnete Beziehung. Die analoge Durchlässigkeitsformel lautet

$$D = \frac{1}{1 + 4nk\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right) + [(2nk)^2 + (n^2 - k^2 - 1)^2]\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}.$$

Sie ergibt sich durch Reihenentwicklung im Anschluß an die entsprechende Formel in der schon mehrfach erwähnten Arbeit von H. Murmann[1]). Für die Metalle gilt nach der Maxwellschen Theorie

$$n \cdot k = \sigma\tau;\ n^2 - k^2 = \varepsilon;\ n^2 + k^2 = \sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2}.$$

Nach Einführung dieser Größen in die oben bezeichneten Formeln ergibt sich nach Durchrechnung:

$$\frac{1}{D} = \left(\frac{2\pi\sigma d}{c} + 1\right)^2 + \pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2 \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2, \tag{g}$$

$$\frac{R}{1 - R} = \frac{1}{\left(\frac{c}{2\pi\sigma d}\right)^2 + \frac{c}{\pi\sigma d}} + \frac{\pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2}{1 + \frac{4\pi d\sigma}{c}} \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2. \tag{h}$$

Wird in diesen Formeln $\varepsilon = 1$ gesetzt, so erhält man wieder die ursprünglich abgeleiteten Beziehungen für R und D.

Aus (g) und (h) lassen sich die Parameter $d\sigma$ und $d(\varepsilon - 1)$ durch die beobachteten R- und D-Werte ausdrücken. Es wird

$$\frac{2\pi\sigma d}{c} = \frac{1 - R - D}{2D} = \frac{A}{2D}; \tag{i}$$

$$\pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2 \frac{1}{\lambda^2} = \frac{R}{D} - \left(\frac{A}{2D}\right)^2. \tag{k}$$

Versucht man $d\sigma$ und $d(\varepsilon - 1)$ z. B. für die anomalen Silberschichten in dieser Weise darzustellen, so ergibt sich für beide Größen eine Wellenlängenabhängigkeit (siehe Fig. 6). $d\sigma$ fällt mit wachsender Wellenlänge und $d(\varepsilon - 1)$ steigt.

Die Beziehungen (i) und (k) lassen sich mit Hilfe der Formel (e') $\sqrt{R} + \sqrt{D} = 1$ noch in einer anderen Form darstellen. Führt man für die Abweichungen der optischen Messungen von dieser Formel eine Größe q derart ein, daß $R = 1 + D - 2\sqrt{D} + q$ ist, dann stellt q ein Maß für den Grad des anomalen Verhaltens der betreffenden Schicht dar. Außerdem

[1]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 743, 1929.

werden in q die Meßfehler der optischen Messung eingehen. Die Beziehungen (i) und (k) lassen sich nach Umformung schreiben:

$$\frac{2\pi\sigma d}{c} = -1 + \frac{1}{\sqrt{D}} - \frac{q}{2D}, \tag{l}$$

$$\pi^2 d^2 (1-\varepsilon)^2 \frac{1}{\lambda^2} = \frac{q}{D^{3/2}} - \frac{q^2}{4D^2}. \tag{m}$$

Aus diesen beiden Formeln ist zu ersehen, daß nur bei einem $q > 0$ ein vernünftiger Wert für ε angegeben werden kann, und daß für $q = 0$ die optischen Konstanten durch die elektrische Leitfähigkeit σ vollkommen bestimmt sind. Die Formeln (l) und (m) geben gegenüber den Beziehungen (i) und (k) nicht prinzipiell Neues. Sie scheinen aber die Verhältnisse von vornherein übersichtlicher darzustellen.

Tabelle 8 und 9.

Zusammenstellung von q-Werten. q ist die Maßzahl für den Grad der Anomalie der dünnsten Schichten.

Tabelle 8.

	q		q		q
Al 20	— 0,143	Al 1	— 0,058	Ag 2	+ 0,06
Al 15	— 0,013	Al 13	+ 0,068	Ag 3	+ 0,022
Al 10	+ 0,002	Al 14	— 0,031	Ag 4	+ 0,011
Al 9	+ 0,025	Al 3	+ 0,01	Ag 12	+ 0,034
Al 16	+ 0,025	Ag 1	— 0,007	Ag 13	+ 0,046

Tabelle 9.

	q			q	
	20 μ	90 μ		20 μ	90 μ
Ag 6	+ 0,069	+ 0,048	Ag 9	+ 0,123	+ 0,044
Ag 7	+ 0,013	+ 0,078	Ag 20	+ 0,059	+ 0,022
Ag 10	+ 0,083	+ 0,084	Ag 15	+ 0,034	+ 0,02
Ag 8	+ 0,111	+ 0,039			

In der Tabelle 8 sind die q-Werte wiedergegeben für diejenigen Ag- und Al-Schichten, bei denen die theoretischen Formeln (d) und (e) bestätigt werden und in Tabelle 9 die der anomalen Ag-Schichten, welche ja die zur Diskussion stehende „Anomalie der dünnsten Schichten" am deutlichsten zeigen. Aus dem Zahlenmaterial ist zu ersehen, daß bei der ersteren Gruppe die q-Werte als Meßfehler der optischen Messung angesehen werden müssen. Besonders deutlich wird dies bei den Al-Schichten. Hier treten ebensoviel positive wie negative q-Werte auf. In der zweiten Gruppe dagegen finden

sich einmal nur q-Werte > 0 und außerdem reichen die Meßfehler nicht mehr zur Erklärung der hier gefundenen Beträge aus. Bei diesen Schichten muß daher tatsächlich mit einem $\varepsilon > 1$ gerechnet werden.

Die bei den „dünnsten Schichten" gefundene Veränderlichkeit von R und D mit der Wellenlänge wird also durch Variation der zwei Parameter wiedergegeben. Da beide Parameter ursprünglich als Konstante in die Maxwellschen Gleichungen hereingenommen worden sind, ist dieses Ergebnis zunächst keine genügend befriedigende Erklärung. Um so mehr, als zu nächst auch vom molekulartheoretischen Standpunkt ein Erweis über die Ursache der Veränderlichkeit der beiden Größen, wie sie hier gefunden wurde, fehlt.

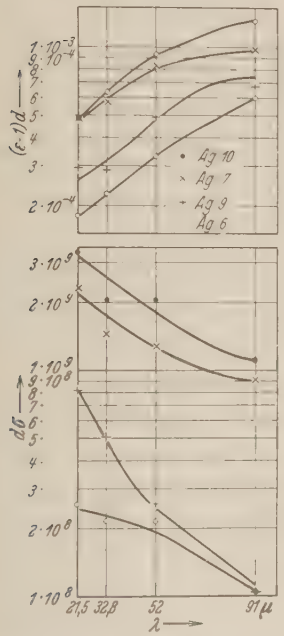

Fig. 6.
Veränderlichkeit von $d\sigma$ und $d(\varepsilon - 1)$ mit der Wellenlänge bei Ag-Schichten, welche die „Anomalie der dünnsten Schichten" zeigen. d Dicke der Schicht, σ spezifische elektrische Leitfähigkeit, ε Dielektrizitätskonstante.

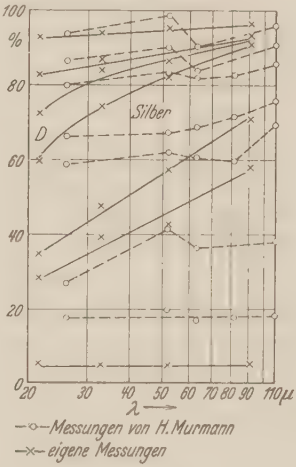

Fig. 7.
Vergleich der gefundenen Durchlässigkeitskurven bei Silberschichten verschiedener Dicke mit gleichen Messungen von H. Murmann.

Nimmt man das Resultat zunächst als formal gegeben hin, so würde man für die Dielektrizitätskonstante von Silber in solchen dünnen Schichten, wie sie hier untersucht sind, bei $\lambda = 20\ \mu$ größenordnungsmäßig $\varepsilon = 300$ und bei $\lambda = 90\ \mu$ $\varepsilon = 1000$ erhalten.

Die Messungen, die H. Murmann an solchen „dünnsten Schichten" ausgeführt hat, zeigen den Effekt in der Durchlässigkeit nur andeutungsweise. Seine elektrischen $d\sigma$-Messungen weisen dabei gegenüber den op-

tischen Untersuchungen auf die von mir festgestellten Abweichungen schon deutlicher hin. Auch er findet bei einigen Schichten $d\sigma_{el.} < d\sigma_D$. Dies ist bei 20% seiner untersuchten Schichten, und zwar regelmäßig bei den dünnsten eindeutig festzustellen[1]). Infolge des bei H. Murmann nur schwachen Unterschiedes zwischen $d\sigma_{el.}$ und $d\sigma_D$ ist es sicher, daß seine Schichten gegenüber den von mir hergestellten nur in geringem Maße anomale Leitfähigkeit gezeigt haben. Bei der offensichtlich ursächlichen Verknüpfung der beiden Anomalien ist daher ein verändertes optisches Verhalten höchstens angedeutet zu erwarten. Vergleicht man die von H. Murmann angegebenen Durchlässigkeitsmessungen mit den von mir beobachteten durch Einzeichnung in dasselbe Diagramm, so scheinen diese Andeutungen für gleiches Verhalten vorhanden zu sein (siehe Fig. 7).

Die Frage, warum bei Murmann nur geringe anomale Leitfähigkeit aufgetreten ist, kann möglicherweise damit in Zusammenhang gebracht werden, daß er seine Schichten allgemein näher am Verdampfungsöfchen aufgehängt hatte als ich, nämlich 4 bis 8 cm gegenüber 10 bis 16 cm. Damit ist eine stärkere Aufheizung der Schichten durch Strahlung zu erwarten. Da es bekannt ist, z. B. aus der Arbeit von I. Kramer[2]), daß Erwärmung der Schichten mit anomaler Phase diese in den normalen Zustand überführt, ist die Möglichkeit der stärkeren Überführung bei H. Murmann gegeben.

Das von der Theorie abweichende Verhalten von Wismut und Antimon muß, wie schon erwähnt ist, physikalisch in anderer Weise gedeutet werden als die Abweichungen der „dünnsten Schichten". Ich habe gerade hier meine Messungen immer wieder ganz besonders eingehend kontrolliert, da ja die Anomalie der „schlechten Leiter", die gerade bei den dicksten Schichten am eindrucksvollsten war, auf eine spezifische Eigenschaft des Metalles an sich hindeutete. Äußerlich hatten die Folien dasselbe Aussehen wie diejenigen, die von H. Murmann untersucht wurden. Dies hat Herr Murmann bei mir selbst festgestellt. Um der Sache näher zu kommen, habe ich zwei massive Wismutspiegel gegossen und diese möglichst gut poliert. Das Reflexionsvermögen dieser Spiegel wurde gemessen und ergab den Verlauf der Reflexionskurve der durch Verdampfung hergestellten Schichten im wesentlichen bestätigt (siehe Fig. 3). Die gefundene Wellenlängenabhängigkeit kann nicht durch mangelhafte Politur verursacht sein, denn die Spiegel zeigten auch im Sichtbaren noch rein geometrische Reflexion. Über diese Bestätigung hinaus hat außerdem H. Rubens[3]) schon Ano-

[1]) Siehe H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 751, 1929, Fig. 6 bis 8 (Tabellen). — [1]) I. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934. — [2]) H. Rubens, Berl. Ber. 1903, S. 37, Nr. 19.

malien bei Wismut aus den Ergebnissen seiner Messungen vermutet. Der Grad der optischen Anomalien im langwelligen Ultrarot wird parallel mit der geringer werdenden Leitfähigkeit von Antimon nach Wismut stärker. Um festzustellen, ob sich dieses Verhalten auch bei Tellur, das ja eine noch schlechtere Leitfähigkeit besitzt, weiter fortsetzt, habe ich Tellurschichten hergestellt und untersucht. Es hat sich gezeigt, daß Tellur tatsächlich noch größere Anomalien in diesem Spektralgebiet aufweist.

Stellt man auch hier die Meßergebnisse durch die erweiterten Formeln (g) und (h) dar und bestimmt $d\sigma$ und $d(\varepsilon - 1)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge, so zeigt sich für beide Größen ein allgemeiner Anstieg mit wachsender Wellenlänge sowohl bei Antimon als auch bei Wismut. ε ergibt sich bei einer stärkeren Wellenlängenabhängigkeit etwa von derselben Größenordnung wie bei Silber.

Eine Erklärung der Anomalie ist dadurch nicht gegeben. Die Ursache für die Tatsache, daß H. Murmann bei seinen Schichten den eben besprochenen Effekt im Verlauf der Durchlässigkeit nicht oder höchstens nur sehr andeutungsweise findet, ist zunächst nicht anzugeben.

10. Reflexionsmessungen an massiven Aluminium- und Zinnspiegeln. Zum Schluß sei über Untersuchungen berichtet, die die Frage behandelten, inwieweit auf Glas aufgedampfte undurchsichtige Zinn- und Aluminiumspiegel sich im ultraroten Spektralgebiet als Reflektorspiegel in Spektralapparaten verwenden lassen. Die Beantwortung dieser Frage ist insofern von Interesse, als einmal die bisher wohl am meisten verwendeten Silberspiegel mit der Zeit infolge chemischer Umsetzung der Silberschicht unangenehme Reflexionsverluste aufweisen und andererseits der dafür angegebene Ersatz, der diese Unannehmlichkeiten nicht zeigt, entweder für den Laboratoriumsbedarf nicht bequem und billig genug zu beschaffen ist (Hochheim-Verspiegelung, Stahlspiegel) oder, wie zaponierte Silberspiegel mindestens in gewissen Spektralgebieten nur ein sehr geringes Reflexionsvermögen aufweist. Die Zinn- und Aluminiumspiegel wurden nach zwei Richtungen hin geprüft: 1. in bezug auf ihr Reflexionsvermögen zwischen 2 und 90 μ und 2. in bezug auf ihre Haltbarkeit in der Laboratoriumsluft.

Im Gebiet zwischen 2 und 20 μ wurden die Reflexionsmessungen mit einem Spektrometer mit Sylvinprisma durchgeführt. Darüber hinaus wurden Reststrahlen verwendet. Das Resultat dieser letzteren Messungen entspricht ganz dem Verhalten dieser Spiegel, welches im Gebiet zwischen 2 und 20 μ gefunden wurde. Es ergibt sich bei Zinn ein gleichmäßiger Anstieg des Reflexionsvermögens von 95 bis 99 %, bei Aluminium ein solcher

von 97 bis 99%, immer im Gebiet von $\lambda = 2$ bis 91 μ. Gleichzeitig wurde noch zum Vergleich das Reflexionsvermögen eines zaponierten Silberspiegels gemessen. Es ergaben sich unterhalb 12 μ kräftige Einsenkungen im Verlauf von R, die immer herab bis zu 50% gingen. Als Normalspiegel wurde ein frisch versilberter Spiegel benutzt. Die Messungen erweisen die ausgezeichnete Verwendbarkeit der Aluminium- und Zinnspiegel.

Ihre Haltbarkeit wurde im hiesigen Institut über einen Zeitraum von $1^1/_2$ Jahren geprüft. In keinem Fall ließ sich ein merkliches Absinken des Reflexionsvermögens feststellen, selbst bei solchen Meßanordnungen, in denen mehrere Spiegel hintereinander im Strahlengang waren[1]).

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. M. Czerny ausgeführt, dem ich für sein großes Interesse und seinen stets in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellten Ratschlag herzlich dankbar bin.

Die bei der Durchführung der Arbeit notwendigen Apparate stellten Herr Geheimrat Prof. Dr. W. Nernst und Herr Prof. Dr. A. Wehnelt aus den Institutsmitteln freundlichst zur Verfügung, wofür ich ihnen Dank schulde.

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **89**, 236, 1934.

Lebenslauf

Ich, Wilhelm Woltersdorff, bin am 24. April 1909 in Bernburg a. d. S. als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Woltersdorff geboren. Ich bin arischer Abstammung, evangelischer Konfession und anhaltischer Staatsangehörigkeit. In meiner Heimatstadt besuchte ich von Ostern 1915 bis Ostern 1928 das Karls-Realgymnasium, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Danach studierte ich an den Universitäten Leipzig, Greifswald, München und Berlin Physik, Mathematik und Meteorologie.

Printed in Germany